Chemische Untersuchung

des japanischen Rüböls
und
des chinesischen Sojabohnenöls.

Inaugural-Dissertation
verfasst und der
Hohen philosophischen Fakultät
der
kgl. bayer. Julius-Maximilians-Universität Würzburg
zur
Erlangung der Doktorwürde
vorgelegt am 11. Februar 1904
von

Asanosuke Muto
aus Gifu.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Würzburg.
C. J. Beckers Universitäts-Buchdruckerei.
1904.

Dem Andenken

meines teuren Adoptivvaters

in Liebe und Dankbarkeit

gewidmet.

Nachstehende Arbeit wurde vom Juli 1903 bis Februar 1904 im technologischen Institut der Universität Würzburg ausgeführt.

Ich erlaube mir, meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Prof. Dr. *L. Medicus*

meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen für das mir allzeit entgegengebrachte Wohlwollen und den Beistand, den er mir während der Ausführung der Untersuchung zukommen liess.

Die Rübölindustrie in Japan reicht bis in die ältesten Zeiten zurück. Für Beleuchtungszwecke war man ausschliesslich auf Rüböl angewiesen. Die Produktion von Rübsaat und Rüböl, aus Brassica campestris, war daher ziemlich beträchtlich. Da man aber heutzutage zur Beleuchtung Petroleum-, Gas- und elektrisches Licht verwendet, ist diese Industrie etwas zurückgegangen.

Immerhin beträgt sie aber nach staatlicher Statistik jährlich noch circa 1,000000 Koku (1 Koku = 180,4 l). Jetzt, wo unsere Maschinenindustrie nach und nach gestiegen ist und Rüböl allgemein als Schmiermittel verwendet wird, beginnt die Produktion wieder zu steigen. Da das Klima in dem langen, schmalen, weit von Nord nach Süd gestreckten Lande verschieden ist, so werden dort auch sehr verschiedene Qualitäten von Rübsaat erzeugt. Wie sehr diese von Ort und Klima abhängig sind, ist aus nachfolgender Tabelle (Seite 3 und ff.) ersichtlich.

Die Mitte des Landes erzeugt die grösste Menge und gleichzeitig die beste Qualität, nach Norden und Süden wird der Ertrag immer geringer und die Qualität schlechter.

Nach Farbe und Grösse unterscheidet man 4 Sorten von Rübsaat:

1. braun und regelmässig,
2. schwarz und klein,
3. braun und sehr gross,
4. braun und klein.

Die Qualität der Rübsaat ist, ausser von Ort und Klima, natürlich abhängig vom Erntewetter und der Düngung. Die erste Art wächst in der Mitte von Japan, die zweite im westlichen und östlichen Teil des mittleren Gebiets, die dritte im Norden, auf der nördlichen Insel Hokkaido oder Jeso, die vierte Art im Süden. Hokkaido ist eine neue japanische Kolonie und wenig bewohnt. Die Arbeitslöhne sind dort hoch und geeigneter Dünger nur mit Mühe zu beschaffen; daher beginnt die Rübsaat, trotzdem sie dort wohl reif wird, sich in der Qualität allmählich zu verschlechtern.

Für den Versand verpackt man die Rübsaat meist in Matten aus Reisruten.

Der Inhalt dieser Packete oder Ballen ist ca. 108 l, das Gewicht durchschnittlich 16 Kan (1 Kan = ca. 8 Pfd). Das Auslaufen der Mattesäcke, wodurch ziemlich viel Saat verloren ging, sucht man jetzt durch Einlegen von stärkeren Papiersäcken in die Matten zu vermeiden oder man verwendet einfache Leinensäcke. Nachfolgende Resultate (Seite 3 und ff.) sind durch die speziell für diesen Zweck eingerichteten Versuchsmaschinen (hydraulische Pressen), die auf den Quadratzoll (englisch) einen Druck von 1,5 Tonnen aufweisen, erhalten worden.

Jahre	Ort	Sorte	Gehalt an Öl in Prozent.	Gehalt an Ölkuchen in Prozent.	Gehalt an Wasser Sand u. s. w. in Prozent.
1899	││││	1	34,77	51,40	13,83
"	"	1	33,97	54,70	11,33
"	"	1	34,93	52,20	12,87
"	"	1	34,81	54,75	10,44
"	"	1	36,30	53,97	9,73
"	"	1	36,56	53,65	9,79
"	"	1	34,64	52,34	13,02
"	"	1	34,65	50,93	14,42
"	"	1	34,87	53,34	11,79
"	"	1	35,31	53,68	11,01
"	"	1	33,43	54,96	11,61
"	"	1	34,06	52,30	13,64
"	"	1	34,40	54,75	10,85
"	"	1	33,70	53,12	13,18
"	"	1	33,84	57,12	9,04
"	"	1	33,88	53,28	12,84
"	╲╲╲╲	2	33,52	55,78	10,70
"		2	33,72	54,68	11,60
"	"	2	33,05	53,84	13,11
"	"	2	35,70	53,84	10,46
"	"	2	33,19	51,09	15,72
"	"	2	35,74	42,31	11,95
"	"	2	33,59	56,37	10,04
"	││││	1	35,43	52,81	11,76
1900	"	1	33,56	57,81	8,63
"	"	1	33,38	57,00	9,62
"	"	1	31,70	54,21	14,09
"	"	1	32,22	54,03	13,75
"	"	1	32,41	53,64	13,95
"	"	1	30,73	56,62	12,65
"	"	1	31,78	55,87	12,35
"	"	1	30,90	53,34	15,75
"	╲╲╲╲	2	30,00	54,30	15,60
"		2	30,66	55,01	14,33
"	"	2	31,90	51,00	17,10

Jahre	Ort	Sorte	Gehalt an Öl in Prozent.	Gehalt an Ölkuchen in Prozent.	Gehalt an Wasser Sand u. s. w. in Prozent.
1900	////	2	31,32	56,00	12,68
„		2	29,37	53,06	17,57
„	„	2	31,51	56,25	12,24
„	„	2	28,75	53,12	18,13
„	„	2	29,88	58,50	11,62
„	„	2	29,18	51,87	18,95
1898	∷∷	3	36,63	52,12	11,25
„	„	3	37,36	54,06	8,58
„	„	3	35,06	53,43	11,51
1899	„	3	33,58	51,06	15,36
„	„	3	33,21	48,69	18,10
„	„	3	33,43	48,21	18,36
„	„	3	34,76	53,00	12,24
„	„	3	34,72	55,37	9,91
1900	„	3	31,70	49,53	18,77
„	„	3	32,63	49,15	18,22
1899	≡	4	24,89	51,11	24,00
„	„	4	24,25	50,00	25,75
1900	„	4	26,53	60,18	13,29
„	„	4	25,53	53,12	21,35
„	„	4	24,84	51,09	24,07

Die Ölmaschine.

In Japan waren bisher zwei Arten von Ölpressen in Gebrauch. Das Keilsystem ist wie das in Europa übliche konstruiert, nur ist die ganze Anlage derselben nicht vertikal, sondern horizontal.

Die Konstruktion des anderen, des Balkensystems, ist aus der Zeichnung (Fig. 1) ersichtlich.

Zwei 3—4 Meter lange Balken, A und D, sind an einem Querbalken befestigt und zwar so, dass nur der Balken A drehbar ist. Durch Aufwinden des Seiles C, an dem freien Ende des beweglichen Balkens, um die Rolle H, die am Ende des festen Balkens (D) befestigt ist, wird die Rübsaat E., die in der Nähe des Querbalkens B zwischen einem Holzblock F und einer steinernen Platte G liegt, zusammengepresst. Die vorher zerkleinerte und gepulverte Rübsaat wird zum Auspressen in ein Presstuch gepackt.

Diese Tücher, besonders die für hydraulische Pressen, bezog man lange Zeit aus Europa. Hergestellt wurden sie dort aus Kameelhaaren. Jetzt werden sie, nach einer Erfindung der Yokkaichi Ölfabrik in Japan, aus Menschenhaaren verfertigt, die aus China oder Korea eingeführt werden. Die Ausbeute an Öl ist mit der vorbeschriebenen Maschine eine verhältnismässig hohe, sie beträgt etwa nur 2 Prozent weniger als bei den hydraulischen Maschinen.

Beide Maschinen verschwinden allmählich. Schon 1887 hat die Yokkaichi Ölfabrik sog. anglo-amerikanische Pressen von Rose, Downs und Thompson in Hull und Manlove, und Alliot & Co. in Nottingham eingeführt.

Mit diesen hydraulischen Pressen arbeiten jetzt in Japan fünf Fabriken, darunter ist die genannte Yokkaichi Seijojo (Ölfabrik) in Yokkaichi die älteste und grösste. Sie verarbeitet täglich ca. 30 Tonnen Rübsaat.

Man erhitzt vor dem Zerkleinern die Rübsaat in runden eisernen mit Rührwerk versehenen Pfannen,

von $1^1/_2$ m Durchmesser und 30 cm Höhe, über direktem Feuer.

Diese Gewohnheit, die allmählich verschwindet, stammt noch aus der Zeit der Handarbeit, wo die Arbeiter das Trocknen möglichst weit trieben, um das Zerkleinern zu erleichtern.

Das von mir zur analytischen Vergleichung benützte Rüböl wurde aus der 1. Sorte Rübsaat (mittleres Japan) in der Yokkaichi Ölfabrik hergestellt.

Wie man aus nachfolgenden Tabellen (Seite 6, 7) sieht, ist der Gehalt an freier Säure im japanischen Rüböl etwas höher als im deutschen, sonst sind beide fast gleich. Es ist jedoch nicht ausgeschlossen, dass das Öl, während des weiten Transports und durch darauffolgendes monatelanges Lagern, sauer geworden ist.

Analytische Vergleichung des deutschen und japanischen Rüböls.

Bestimmung des spezifischen Gewichts bei 15° C.

	I.	II.	Mittel
deutsches Rüböl	0,9137	0,9143	0,9140
japanisches Rüböl	0,9136	0,9142	0,9139

Bestimmung des Erstarrungspunktes.

	I.	II.	Mittel
deutsches Rüböl	—13°	—13°	—13°
japanisches Rüböl	—12°	—12,5	—12,25

Die Hehner'schen Zahlen.

	I.	II.	Mittel
deutsch	96,00 %	95,84 %	95,92 %
japanisch	96,13 %	95,80 %	95,965 %

Die Reichert-Meissl'schen Zahlen.

	I.	II.	Mittel
deutsch	0,805	0,812	0,809
japanisch	0,798	0,800	0,799

Die Köttstorfer'schen Zahlen.

	I.	II.	Mittel
deutsch	178,32	179,47	178,89
japanisch	177,77	178,02	177,89

Bestimmung der freien Säure und des Neutralfettes.

	I.	II.	Mittel
deutsch	3,44	3,54	3,49
japanisch	5,39	5,50	5,44

Ätherzahl.

	Mittel
deutsch	178,89—3,49=175,40
japanisch	177,89—5,44=172,45

Die Hübl'schen Jodzahlen.

	I.	II.	Mittel
deutsch	102,5	102,1	102,3
japanisch	102,6	102,8	102,7

Brechungsexponent bei 20° C.

deutsch	1,4731
japanisch	1,4729

Rübölkuchen.

Die Ölkuchen verwendet man in Japan bis jetzt noch nicht als Viehfutter, sondern ausschliesslich als Düngemittel.

Sie enthalten noch 4—8 % Öl und besitzen eine braune Farbe, die vom Überhitzen der Rübsaat herrührt.

Man verkauft sie nach der Stückzahl. Der Preis ist ziemlich beweglich und ist jetzt von der Einfuhr der Sojabohnenkuchen aus China und der Produktion der Trankuchen in Japan abhängig.

Der Form nach unterscheidet man grössere und kleinere, runde und viereckige Ölkuchen und in neuerer Zeit kommen sie auch gepulvert in den Handel.

Durch die Einführung europäischer Maschinen ist das früher überall gleichmässige Gewicht und die runde Form der Kuchen verschwunden. Man verkauft jetzt die meist viereckigen Kuchen nach dem Gewicht ungefähr 5—7 Kan (1 Kan = ca. 4 Kilogramm) für 1 Yen (1 Yen = 2 M. 12 Pf.).

Die mit hydraulischen Pressen hergestellten Kuchen werden wegen ihrer zu grossen Härte pulverisiert.

In Osaka, einer japanischen Industriestadt, kauft man 1 Da = 40 Kan oder 160 kg für 8—9 Yen. (1 Da bedeutet ursprünglich die Last, welche ein Pferd tragen kann). Die mit den alten Ölmaschinen hergestellten Kuchen sind meistens mit Erde, Baumwollabfall verfälscht, seit 3 Jahren ist dies jedoch gesetzlich verboten.

Die hydraulischen Ölkuchen, deren Preis etwas höher ist, sind aber ganz rein und daher sehr beliebt.

Olgefässe.

Als Material zur Herstellung der japanischen Ölfässer dient das weiche Holz einer Pinusart (Cryptomeria Japonica. Don). Sie werden aus oben ca. 10 cm, unten ca. 8 cm breiten Brettchen von 2 cm Dicke zusammengestellt, die durch Bambusreifen zusammengehalten werden (s. Fig. 2), sind also oben weiter als unten und 60 cm hoch. Sie fassen 4 To (1 To = ca. 72 l).

Gedichtet werden sie durch Ankleben von 4—5 Schichten japanischen Papiers mit einem hierzu geeigneten, Gerbsäure haltenden, Safte, welcher durch Auspressen von unreifen Früchten des Kakibaumes (Diospyros Kaki L. F.) gewonnen wird.

Da der Deckel der Fässer nicht in gleicher Weise öldicht gemacht werden kann, müssen die Fässer immer aufrecht stehen. Für den Versand per Schiff oder Bahn wird das Fass mit einer Matte umhüllt, die ebenso wie das Fass mit einer Schutzmarke ver-

sehen ist. Jetzt verwendet man vielfach bequemere Blechkanister von 18 l Inhalt, die je zwei zusammen in einer Holzkiste verpackt werden; die früher gebräuchliche Verpackungsweise, die nur für den inneren Verkehr zweckmässig ist, wird gewiss nach und nach verschwinden, um dem europäischen Fasse Platz zu machen.

Verkaufsweise von Rüböl.

Man verkauft das Rüböl, wie fast alle Öle, nach dem Volumen. Für 1 Yen (ca. 2 Mk. 12 Pfg.) erhält man jetzt ca. 3 Jo = 6 Liter. Dieser Preis ist dem Kurs unterworfen; vor 25 Jahren war dessen Beweglichkeit sehr gross: 2 — 6 Jo pro 1 Yen. Jetzt ist er fast beständig. Je nachdem das einheimische Öl billig oder teuer ist, führt man aus China und Indien fremdes Rüböl, Rübsaat oder Bohnenöl ein. Von der genannten Verkaufsweise, nach dem Volumen, rührt die Gewohnheit her, dass im Winter, Dezember bis Februar, wo das Volumen geringer wird, ein 1 $^{0}/_{0}$ geringeres Mass, als in der anderen Jahreszeit angewandt wird. Bei der Benützung von neuen Fässern ist ein Verlust von 3,75 Volumprozenten gestattet, die ungefähre Menge, welche vom Holze aufgesogen werden kann.

Das Sojabohnenöl aus China.

Niutschang in China ist im Orient berühmt wegen seiner Bohnenkuchen, die man als Dünger benützt. Es gibt dort sehr viele Ölfabriken und einige davon arbeiten mit hydraulischen Pressen.

Das Sojabohnenöl von Glycine hispida Max. ist dort nur Nebenprodukt.

Die Herstellungsweise der Kuchen ist folgende: Die Bohnen werden 12 Stunden in Wasser aufgeweicht und zwischen 2 horizontal gelegten Walzen gepresst. Die zerpressten Bohnen werden in einem Kessel durch Einleiten von Wasserdampf gedämpft, bis sie ganz weich geworden sind. In diesem Zustand werden sie packweise mit Gras umwickelt und je 5 Päcke in runde durchlöcherte gusseiserne Zylinder von ca. 65 cm Durchmesser gelegt und gepresst. Die Ölkuchen sind ganz rund, von 60 cm Durchmesser und 6 cm Dicke; ein Stück wiegt 7,36 Kan (1 Kan = 4 kg). Man gewinnt 85—95 % festen Kuchen und 7—10 % Öl daraus, der Rest ist Wasser, Sand u. s. w.

Die chemischen Analysen des chinesischen Sojabohnenöls.

	I	II	Mittel	nach Morawski u. Stingl[1])	nach De Negri u. Fabris[2])
Bestimmung des spez. Gew. bei 15°	0,9274	0,9274	0,9274	0,9270	0,9242
Bestimmung des Erstarrungspunktes	—8°C	—8,5°	—8,25°	—8,15°	—
Hehner'sche Zahl	94,96	95,26	95,11	95,5	—
Reichert,-Meissl'sche Zahl	1,28	1,29	1,285	—	—
Köttstorfer'sche Zahl	196,59	196,69	196,64	192,9	192,5

[1]) Analyse der Fette und Wachsarten von Benedikt-Ulzer 4. Aufl. pag. 622.

[2]) Ztschr. für analyt. Chemie 1894, pag. 568.

	I	II	Mittel	nach Morawski u. Stingl	nach De Negri u. Pabris
Bestimmung der freien Säure	3,38	3,47	3,45	—	—
Bestimmung der Äther-Zahl	196,64—3,45 = 193,19.				
Hübl'sche Jodzahl	130,0	130,8	130,4	122,2	121,3
Brechungsindex bei 15⁰ C.	1,4757				

Litteraturangaben über diese Öle finden sich nur spärlich. Über japanisches Rüböl von Brassica campestris L. habe ich nur eine kurze Bemerkung gefunden:[1]) „Kohlsaatöl aus Japan hat eine tief braune Farbe und unangenehmen Geruch; spezifisches Gewicht = 0,914 bei 15^0 C. Erstarrungspunkt: — 2^0 C.“

Es ist damit jedenfalls ein Öl gemeint das noch nach der alten Fabrikationsmethode hergestellt ist.

Über Sojabohnenöl von Glycine hispida Max. fand ich folgende Notiz:[2]) „Dieses aus den Samen von Soja hispida gewonnene Öl wird in China und Japan als Speiseöl verwendet.“

Ebendort finden sich auch einige Analysen dieses Öles von *Morawski* und *Stingl* und De Negri und Fabris (Siehe Seite 11 und 12 Tabelle). In diesen Ölen habe ich nun den Schwefelgehalt, dann nach *A. Bömer* die Menge unverseifbarer Substanz und

[1]) C. Schädlers Technologie der Fette und Öle 2. Aufl. pag. 594.

[2]) Analyse der Fette und Wachsarten von Benedikt Ulzer 4. Aufl. S. 622.

Phytosterin, ferner nach *K. Farnsteiner* die gesättigten Säuren, Ölsäure, Linolsäure und sonstige ungesättigte Säuren bestimmt. Zum Vergleich mit dem deutschen Rüböl habe ich zugleich auch die dafür von mir gefundenen Werte stets angegeben.

Die Schwefelbestimmung des Rüb- und Sojabohnen-Öles habe ich nach den Angaben Liebigs[1]) ausgeführt.

Eine abgewogene Menge des Öles ca. 4—5 g habe ich in einem geräumigen Nickeltiegel mit 15 ccm alkoholischer Kalilauge (200 g KOH in 1 l. 70⁰/₀igen Alkohols) verseift und zur Syrupdicke eingedampft, erkalten lassen und einige Stücke reines Ätzkali, sowie, $^1/_8$ vom Gewichte desselben, Salpeter und einige Tropfen Wasser hinzugefügt. Dann wurde unter Umrühren, zuerst vorsichtig, dann stärker, erhitzt, bis die Masse ganz weiss geworden war.

Nach dem Erkalten habe ich dieselbe in Wasser gelöst und die Flüssigkeit in ein grosses Becherglas gebracht, Salzsäure in geringem Überschuss zugesetzt und die Schwefelsäure mit Baryumchlorid gefällt. Der Niederschlag wurde erst durch Dekantieren, dann auf dem Filter mit siedendem Wasser gewaschen im Platintiegel geglüht und nach dem Erkalten gewogen.

Der von mir gefundene Schwefelgehalt ist durchweg etwas höher als in der Litteratur nach den Untersuchungen von *Fox* und *Riddik*[2]) angegeben ist.

---

[1]) Analyse der Fette in Wachsarten von Benedikt-Ulzer 4. Aufl. pag. 153.

[2]) Analyse der Fette und Wachsarten Benedikt-Ulzer 4. Aufl. pag. 658.

Schwefelbestimmung.

	angewandte Menge der Öle, gefunden $BaSO_4$	Schwefel-menge per 1 g Öl	mg. pro l.	Mittel
deutsches Rüböl	3,6655—0,0060 3,9634—0,0065	0,000207 0,000226	226 246	236
japanisches Rüböl	3,2520—0,0049 3,1432—0,0048	0,000206 0,000209	225 228	227
chines. Sojabohnenöl	3,530—0,0044 3,1930—0,0040	0,000170 0,000171	184 184	184
deutsches Rüböl (reines braunes) nach Fox u. Riddik				203

Nach der von *A. Bömer* verbesserten *Salkowski*'schen [1]) Methode habe ich zur Gewinnung des Phytosterins aus Rüböl und Sojabohnenöl 50 g der Öle in einem *Erlenmeyer*'schen Kolben, von etwa 1 Liter Inhalt, auf dem kochenden Wasserbade, mit 100 ccm alkoholischer Kalilauge (200 g KOH in 1 l. 70⁰/₀igen Alkohols) verseift, anfangs unter häufigem und kräftigen Umschütteln, bis die Öle sich wieder vollkommen geklärt hatten und dann noch eine halbe Stunde den Kolben unter zeitweiligem Umschütteln auf dem Wasserbade erwärmt.

Die Seifenlösung wird noch warm in einen Scheidetrichter von 1 Liter Inhalt eingegossen und die Seifenreste mit 350 ccm Wasser (die Methode schreibt nur 200 ccm vor; doch wird bei Anwendung einer grösseren Menge Wassers die Trennung vom Äther bedeutend erleichtert) aus dem Kolben in den Scheidetrichter nachgespült.

---

[1]) Zeitschrift für Untersuch. der Nahrungs- und Genussmittel I 21. 81. 1898.

Nach genügender Abkühlung setzte ich 500 ccm Äther hinzu, schüttelte den Inhalt kräftig durch, liess die Schichten sich absetzen und trennte sie in üblicher Weise.

Das Ausschütteln wurde noch fünfmal mit 200—300 ccm Äther wiederholt (weil nach *Bömer* noch bei fünfmaliger Wiederholung des Ausschüttelns etwas Phytosterin extrahiert wird); die ätherischen Auszüge wurden sodann zur Entfernung geringer Wassermengen filtriert und darauf der Äther abdestilliert. Im Destillationskolben bleibt eine geringe Menge gelb gefärbter alkoholischer Lösung zurück, aus der sich beim langsamen Erkalten Phytosterin nadelförmig ausscheidet. Der Rest des Alkohols wurde durch Eintauchen des Kolbens in das kochende Wasserbad und gleichzeitiges Einblasen von Luft verjagt. Der Rückstand wurde hierauf nochmals mit 10 ccm obiger Kalilauge verseift, der gelbe Kolbeninhalt, der in Wasser ungelöst bleibt, wie oben in einen Scheidetrichter eingegossen, mit 50 ccm Wasser nachgespült und mit 100 ccm Äther ausgeschüttelt. Nach dem Absetzen der Ätherlösung liess ich die untenstehende wässerige Schicht abfliessen und wusch die Ätherlösung 3mal mit je 10 ccm Wasser. Nach der Trennung vom Waschwasser filterierte ich den Äther in ein kleines abgewogenes Becherglas und verdampfte denselben.

Die Wägung des Rückstandes (Rohphysterin) ergab:

	angewandte Menge	Rohphytosterin	%	Mittel
deutsches Rüböl	50,3422 50,0502	0,4060 0,4050	0,806 0,809	0,808
japanisches Rüböl	49,3290 49,6250	0.4265 0,4282	0,863 0,935	0,899
chin. Sojabohnenöl	49,6462 49,6380	0,4531 0,4529	0,916 0,912	0,914

Da der Rückstand, trotz Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol, immer gelblich gefärbt bleibt und bei öfterer Wiederholung dieser Operation viel verloren geht, habe ich ihn mit absolutem Alkohol und einer hinreichenden Menge Tierkohle erwärmt, filtriert und abgedampft. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol habe ich das Phystosterin in der von *Bömer*[1]) mitgeteilten Krystallform erhalten, und zwar in der Hauptmenge die Formen a und b weniger c. Figur III.

	angewandte Menge	reines Phytosterin	%	Mittel	Phytosterin E. Salkowski	Phytosterin nach Morawski u. Stingl
deutsches Rüböl	50,3422 50,0502	0,1062 0,1051	0,22 0,21	0,215	0,15-0,20% —	
japanisches Rüböl	49,2925 49,6250	0,1236 0,1092	0,25 0,22	0,23	— —	
chin. Sojabohnenöl	49,6442 49,1380	0,1294 0,1180	0,26 0,24	0,25	— —	0,22%

	Schmelzpunkte
deutsches Rüböl	140°
japanisches Rüböl	140°
chin. Sojabohnenöl	136°

[1]) Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genussm. 1898 I 45.

Auch über die Trennung der ungesättigten Säuren von den gesättigten ist für japanisches Rüböl und chinesisches Sojabohenenöl [1]) keine Angabe in der Litteratur zu finden; daher habe ich nach *K. Farnsteiner* eine Trennung ausgeführt.

Ca. 1 g der Öle habe ich in einem Erlenmeyerkolben mit alkoholischer Kalilauge (200 g KOH in 1 l 70%igen Alkohols) verseift und den Alkohol durch Einblasen von Luft abgedampft. Die erhaltene Seife löste sich in 100 ccm kochenden Wassers völlig klar auf. Nach Zusatz eines Tropfens alkoholischer Phenolphtaleinlösung wurde mit Essigsäure neutralisiert. Die Seife vor dem Wasserzusatze zu neutralisieren, wie *Farnsteiner* angiebt, ist schwierig, da sehr oft infolge Zersetzung der Seife eine Trübung der Flüssigkeit eintritt. Aus dieser Lösung wird mit 30 ccm einer siedendheissen Lösung von Bleiacetat (ca. 1 g in 20 ccm) das Bleisalz gefällt.

Durch Eintauchen des Kolbens in kaltes Wasser und kräftiges Umschwenken wird die Hauptmenge der Bleisalze als dichte weisse Masse abgeschieden.

Nach dem Erkalten wird diese Masse durch ein mit Wasser befeuchtetes, hartes Filter filtriert und der Filterinhalt sowie der Rückstand im Kolben mit kaltem Wasser gewaschen.

Die am Filter haftenden Bleisalze wurden in den Kolben mit kaltem Wasser zurückgespritzt und der Kolben in ein siedend heisses Wasserbad eingestellt.

---

[1]) Morawski und Stingl geben zwar für Sojabohnenöl (chinesisches oder japanisches?) ein Resultat an und finden 2,28% freie Fettsäuse auf Ölsäure berechnet.

Nach kurzer Zeit schmelzen die Bleisalze zu völlig kompakten Massen zusammen; die Flüssigkeit wird nun unter Abkühlen mässig bewegt, bis auch die letzten Reste der Bleisalze an den Wandungen haften und dann auf das schon einmal benützte Filter gebracht.

Farnsteiner giebt zwar an, dass die Lösung sich klar auch ohne Filter abgiessen lasse, ich habe jedoch keine ganz klare Lösung erhalten und deshalb nochmals filtriert.

Nach möglichst sorgfältigem und vorsichtigem Abtupfen des an den Bleisalzen haftenden Wassers mit einer Rolle aus Filtrierpapier, wurden dieselben in 50 ccm Benzol in mässiger Wärme gelöst, das Filter in einem Becherglas dreimal mit je 10 ccm Benzol auf dem Wasserbade erwärmt und die erhaltene Benzollösung der Hauptmenge zugesetzt.

Die Lösung wurde 5 Stunden lang auf 5° C. abgekühlt. Hierauf habe ich die Lösung, durch ein mit Benzol befeuchtetes hartes Filter, in einen Scheidetrichter abfiltriert und den Niederschlag 4 mal mit 10—20 ccm Benzol unter Bespülung der Wandung des Gefässes gewaschen und zur Hauptmenge zugesetzt.

Zur Abscheidung der flüssigen Säure aus dem Bleisalz schüttelte ich das Filtrat in der üblichen Weise mit dem gleichen Volumen einer 10%igen Salzsäure, bis zur völligen Zersetzung der Salze, wusch mit Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaktion (gewöhnlich 5—6 mal), filtrierte sodann die Lösung der Fettsäuren durch Filtrierpapier in einen gewogenen Erlenmeyerkolben, spülte noch 2 mal mit 20 ccm Benzol nach und destillierte schliesslich im

Wasserstoffstrome ab. Durch Umschütteln des Kolbens und Verstärken des Wasserstoffstromes wurde alles Benzol und die letzten Spuren von Wasser verjagt. Der Kolben wird im Wasserstoffstrome erkalten lassen und hierauf gewogen.

Den Rückstand der Bleisalze löste ich in 20 ccm Benzol unter Erwärmen auf dem Wasserbade und brachte die Lösung in einen Scheidetrichter. Zu dieser Lösung setzte ich, wie bei der flüssigen Säure, 10%ige Salzsäure, wusch mit Wasser aus und destillierte ab; nur das Durchleiten des Wasserstoffstromes fällt hier weg beim Abdestillieren des Benzols.

Zur Trennung des Bleisalzes der Fettsäure von der Benzollösung hat *Farnsteiner* einen Apparat angegeben.[1]) Es gelang mir jedoch nur sehr schwer die in der Glasröhre des Apparates haftenden Teile des Niederschlages ganz zu lösen; deshalb habe ich stets ein Filter benützt, womit ich ebenfalls eben so rasch richtige Resultate erzielt habe.

Nach der vorbeschriebenen Behandlung habe ich untenstehende Resultate erhalten.

	feste Säure	Mittel	flüssig. Säure	Mittel
deutsches Rüböl	22,97 % 23,09 %	23,03 %	76,83 % 76,57 %	76,70 %
japanisches Rüböl	22,87 % 22,92 %	22,89 %	77,45 % 76,84 %	77,15 %
chin. Soja-bohnenöl	12,60 % 12,49 %	12,54 %	86,92 % 87,20 %	87,06 %

1) Zeitschrift für Untersuch. der Nahr- und Genussm. 1898. pag. 393.

Schmelzpunkt der festen Säuren.

deutsches Rüböl	49°
japanisches Rüböl	48°
chinesisches Sojabohnenöl	51°

Zur quantitativen Bestimmung der Ölsäure in den flüssigen Säuren nach *Farnsteiner* habe ich die eben erhaltene Lösung, welche Ölsäure und andere flüssige Säuren enthält, mit 2 ccm alkoholischer Kalilauge wie oben in einem Kolben verseift, den Alkohol verjagt und 100 ccm Wasser zugesetzt. Nachdem alle Seife sich klar gelöst hatte, wurde, nach Neutralisation mit Essigsäure, mit Chlorbaryumlösung versetzt, wobei sich das Baryumsalz der Ölsäure ausscheidet. Nach dem Erkalten wird dieses durch ein mit Wasser befeuchtetes Filter gewaschen. Die weitere Behandlung erfolgt ebenso wie bei den Bleisalzen. Endlich habe ich das Baryumsalz in 50 ccm Benzol unter Zusatz von 2,5 ccm 95%igen Alkohols gelöst und diese Lösung zur Hauptmenge gegeben.

Nach Stehen über Nacht bei 5° C. wird das Baryumsalz, welches einen weissen flockigen Niederschlag bildet, durch Filtrieren von der Benzollösung getrennt und zweimal mit alkoholhaltigem Benzol gewaschen.

Das Baryumsalz wird in dem ursprünglichen Kolben mit 30 ccm alkoholhaltigem Benzol unter Erwärmen gelöst, das Filter noch mit 20—30 ccm Benzol abgespült, die gesamte Lösung in einen Scheidetrichter gegossen und dazu das gleiche Volumen 10%iger Salzsäure hinzugefügt.

Die weitere Behandlung bis zur Wägung erfolgt wie beim Bleisalz.

Ich erhielt so nachstehende Resultale:

	Ölsäure	Mittel	flüssig. Säure	Mittel
deutsches Rüböl	39,28 % 39,52 %	39,40 %	37,55 % 37,18 %	37,36 %
japanisches Rüböl	40,38 % 40,68 %	40,53 %	37,07 % 36,56 %	36,81 %
chin. Sojabohnenöl	9,92 % 9,87 %	9,89 %	77,00 % 77,31 %	77,15 %

Ebenfalls nach der Vorschrift von *Farnsteiner*[1]) habe ich im japanischen, im deutschen Rüböl und im chinesischen Sojabohnenöl die Linolsäure bestimmt.

Die Ausführung geschieht wie nachstehend beschrieben:

In einem Erlenmeyerkolben habe ich 1—1,5 g der Öle abgewogen und mit 3 ccm alkoholischer Kalilauge, wie früher, verseift und dann den Alkohol durch Einblasen verjagt. Die Seife wird in 100 ccm Wasser klar gelöst, mit Essigsäure neutralisiert und dann mit 30 ccm Baryumchloridlösung versetzt, das Baryumsalz, wie früher das Bleisalz, auf dem Wasserbade erwärmt und mit Wasser gewaschen. Schliesslich habe ich das Baryumsalz in alkoholhaltigem Benzol gelöst, die Lösung bei 1—2° C. über Nacht stehen lassen und dann von dem ausgeschiedenen, weissen, flockigen Niederschlag, der die Baryumsalze

---

[1]) Zeitschrift für Untersuch. der Nahr- und Genussm. 1889 I. 13.

der festen Säuren und der Ölsäure enthält, in einen Scheidetrichter abfiltriert. Zur Lösung habe ich, wie früher bei den Bleisalzen, 10%ige Salzsäure gegeben, nach kräftigem Umschütteln gewaschen und abdestilliert.

Man lässt im Wasserstoffstrom erkalten, löst die flüssigen Säuren in Chloroform und fügt eine Lösung von Brom in Chloroform (1 g Brom in 10 ccm Chloroform) hinzu, bis eine bleibende rötlich gelbe Färbung eintritt; hiezu sind ca. 5 ccm erforderlich. Nach einer halben Stunde wurde der Überschuss an Brom und Chloroform abdestilliert. Die Bromide wurden mit 50 ccm Petroläther (Siedepunkt 35—65) versetzt.

Man erwärmt ca. 3 Stunden lang mässig auf dem Wasserbade und schüttelt, da sie in Petroläther sehr schwer löslich sind, öfters kräftig um, bis der bleibende Rückstand der Bromide (der Linolensäure vermutlich) flockig geworden sind. In Lösung geht das Bromid der Linolsäure von der Formel $C_{18}H_{32}Br_4O_2$.

Dann wurde diese Lösung in einen Kolben filtriert, einige Male mit Petroläther gewaschen und die Filtrate über Nacht bei 2° C. stehen gelassen.

Der auskrystallisierte, zum Teil an den Wandungen des Kolbens haftende, weisse, fein nadelförmige Niederschlag wurde abfiltriert. Nach nochmaligem Eindampfen und Krystallisierenlassen des Filtrates fand ich folgende Linolsäuremengen:

	Linolsäure	Mittel	andere flüss. Säuren	Mittel
deutsches Rüböl	5,25 % 5,35 %	5,30 %	31,[illegible]6 % 31,82 %	31,88 %
japanisches Rüböl	4,89 % 5,03 %	4,96 %	35,40 % 35,72 %	35,56 %
chin. Sojabohnenöl	17,26 % 16,98 %	17,12 %	60,55 % 59,77 %	60,26 %

Die Bromide der Linolsäure schmelzen bei 110°—113° C.

Die bleibenden Bromide zeigten nachstehenden Schmelzpunkt:

Bromide von deutschem Rüböl 177°
Bromide von japanischem Rüböl 175°
Bromide von chinesischem Sojabohnenöl 145°.

Ein Vergleich der Analysenresultate ergiebt also, dass das japanische und deutsche Rüböl fast ganz gleiche Zusammensetzung zeigen, das deutsche Rüböl jedoch einen geringeren Schwefelgehalt, das japanische einen höheren Gehalt an freier Säure aufweist.

Beim chinesischen Sojabohnenöl fällt namentlich der niedere Schmelzpunkt der Bromide der flüssigen Säuren auf. Diese Säuren scheinen also hier nicht, wie *Farnsteiner* für das Rüböl annimmt, aus Linolensäure, sondern aus einem Gemenge verschiedener Säuren zu bestehen.

Lebenslauf.

Ich, Asanosuke Muto, buddhistischer Konfession, bin geboren am 10. März 1870 im Regierungsbezirk Gifu (Japan) als Sohn des Sojiro Goto und seiner Ehefrau Kazu geboren Jwai und wurde nach dem Tode meiner Eltern von dem Gutsbesitzer Tomokichi Muto an Kindesstatt angenommen und trage von da ab dessen Familiennamen.

Zuerst besuchte ich die Bürgerschulen meiner Heimat und trat dann in das Gymnasium zu Ogaki über, welches ich absolvierte. Meine Universitätsstudien begann ich zu Tokio an der Höheren Industrieschule und trat dort in die Chemisch-industrielle Abteilung ein, die ich nach vorgeschriebenen 3jährigem Studium absolvierte im Herbste des Jahres 1892. Gleich nachher trat ich als Einjährig-Freiwilliger in die Armee ein, wurde jedoch infolge des inzwischen ausgebrochenen Feldzuges gegen China bis zur Mitte des Jahres 1894 dort zurückgehalten.

Im Oktober 1893 wurde ich zum Leutnant befördert. Darauf trat ich als Chemiker und zugleich technischer Leiter in die Yokkaichi Ölfabrik ein und verblieb dort bis zum Jahre 1901, in welcher Zeit ich nach Deutschland übersiedelte und zwar zunächst nach Heidelberg zur Erlernung der deutschen Sprache.

Im S.-S. 1902 bezog ich die Universität Würzburg und besuchte hier die Vorlesungen der Herrn Professoren:

Beckenkamp, Hantzsch, Kraus, Medicus, Tafel und Wien.

Anfangs S.-S. 1903 bestand ich das Chemische Verbandsexamen und begann gleichzeitig auf Veranlassung des Herrn Prof. *Medicus* vorliegende Arbeit, die ich nun infolge der ausgebrochenen Kriegswirren in meinem Heimatlande rasch beendigte.

Allen meinen Lehrern sei an dieser Stelle für die erhaltenen Anregungen nochmals bestens gedankt.

Japan (Nippon.)

Fig. I.

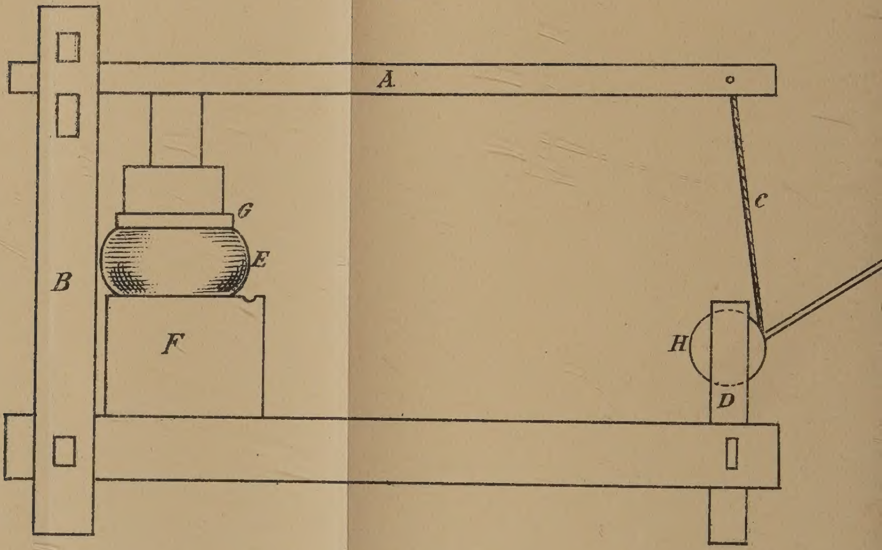


Fig. II.

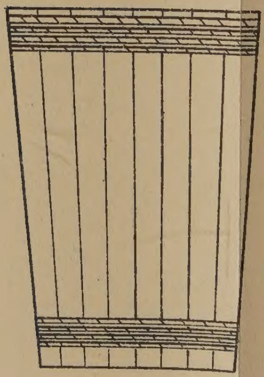
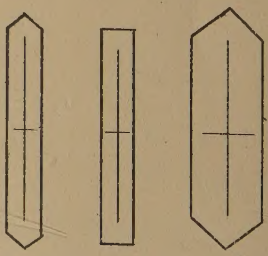


Fig. III.



a. b. c.